

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-149055

⑫ Int.Cl.

G 03 G 5/06  
5/00

識別記号

3 1 3  
1 0 1

庁内整理番号

7381-2H  
7381-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)6月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体の製造法

⑮ 特願 昭62-309310

⑯ 出願 昭62(1987)12月7日

⑰ 発明者 景山 晃 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
山崎工場内

⑰ 発明者 柏谷 圭 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
山崎工場内

⑰ 発明者 真保 靖 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
山崎工場内

⑰ 発明者 勝谷 康夫 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
山崎工場内

⑰ 出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑰ 代理人 弁理士 若林 邦彦

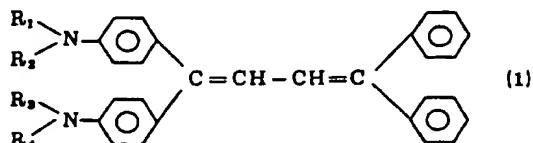
## 明細書

## 1. 発明の名称

電子写真感光体の製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. 導電性基体上に下記の一般式(1)で表わされるブタジエン誘導体を含有する感光層を有する電子写真感光体の製造において、該感光層に80℃以上の温度で熱処理を施すことを特徴とする電子写真感光体の製造法。



(式中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は低級アルキル基を示し、これらは各々同一でも異なるてもよい)

2. 热処理を施す際の温度と時間を80℃で120分、95℃で30分、100℃で20分、120℃で10分、140℃で10分の各点を結んで得られる温度～時間曲線より高温、長時間側の温度と時間に設定することを特徴とする特許請

記載  
求範囲第1項の電子写真感光体の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は電子写真感光体の製造法に関し、詳しくは感光層中に特定のブタジエン誘導体を含有させてなる電子写真感光体の製造法に関する。

## (従来の技術)

従来、電子写真感光体の光導電性物質としてはセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質が主に用いられてきた。この中でも特にセレン系物質は電子写真感光材料として優れた特性を示すため広く実用化されているが、熱や衝撃に弱く、また毒性が強いため廃棄する方法に問題がある。また、硫化カドミウムや酸化亜鉛は感光性、耐久性等に問題がある。

一方、有機光導電性材料は上記の無機系光導電性材料に比べて透明性、可撓性、軽量性、感光層の膜形成性等に優れ、かつ毒性の弱いものが多いため近年広範囲に検討され実用化が開始されている。

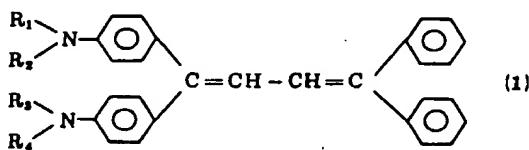
これらの感光体をカールソン法による電子写真装置に適用する場合、まずコロナ放電によつて帯電させ、次に必要部に露光し、露光部のみ表面電荷を選択的に消去して静電潜像を得、トナーと称される現像剤を付着させた後、紙等に転写、定着させる。この際、感光体には、(1)暗所で所望の電位に帯電できること(帯電性)、(2)暗所で表面電荷の漏れが少ないとこと(電位保持能力)、(3)光照射時には速やかに表面電位を減衰できること(光応答性)などの特性が要求される。

これらの要求特性を満足させるため、最近特に電荷の発生と輸送の機能をそれぞれ別の層で行なわせる機能分離型の感光体が検討されており、单層型感光体の欠点であつた感度を大幅に向上させることができるために急速な進歩を遂げつつある。機能分離型感光体の電荷輸送層に用いられる電荷輸送材としては従来、各種のヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン系化合物、オキサゾール化合物などが用いられているが、上記した帯電性、電位保持能力、光応答性などの点で必ずしも十分で

本発明は、上記の問題点を解決し、特性の優れた感光体を、安定してしかも工業的に容易に製造する方法を提供することを目的とする。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明は導電性基体上に一般式(1)で表わされるブタジエン誘導体を含有する感光層を有する電子写真感光体の製造において、該感光層に80℃以上の温度で熱処理を施すことを特徴とする電子写真感光体の製造法に関する。



(但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は低級アルキル基を示し、これらは各々同一でも異なるてもよい。)

本発明で用いられる一般式(1)で示されるブタジエン誘導体は公知の方法、例えば特開昭62-30255号公報に記載された方法で得ることができる。本発明において用いられるブタジエン誘導体としては、例えば1,1-ビス(p-ジメチルアミノ)ブタジエン

なく、更に電荷輸送材の種類によつては繰り返し使用時にこれらの特性及び/又は画像品質の低下が起つて使用に耐えられなくなる。

このような観点から、新規な電荷輸送材料としてステリル系化合物(例えば特開昭58-198425公報、特開昭60-143350公報、特開昭60-175052公報等に記載)やテトラフェニルオレフィン化合物(例えば特開昭61-32062公報、特開昭62-30255公報等に記載)などが提案されている。

#### (発明が解決しようとする問題点)

一般式(1)で表わされる化合物を電荷輸送材として用いた感光体は上述した帯電性、電位保持能力、光応答性に優れ、しかも繰り返し使用にも十分耐えるものではあるが、感光体の製造方法によつて得られる感光体の特性が著しく異なるため、製造された感光体の特性を1本ごとに測定し選別したり、あるいはこの感光体が搭載される電子写真装置の装置条件を感光体に合せて調整する必要があり工業的に不利であるという問題があつた。

アミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1-ビス(p-ジプロピルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1-p-ジメチルアミノフェニル-1-p-ジエチルアミノフェニル-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1-p-ジメチルアミノフェニル-1-p-ジプロピルアミノフェニル-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。

これらのブタジエン誘導体を含有する感光体の特性が製造方法によつて著しく変化する原因について詳細に検討した結果、驚くべきことが明らかになつた。即ち、上記のブタジエン誘導体を単独であるいは接着剤用樹脂と共に溶媒に溶解後、脱溶媒を行うと該ブタジエン誘導体の融点が正常な状態に比べて大幅に(40~120℃)低下する。この状態で製造された感光体は帯電性及び電位保持能力が著しく低下している。更に驚くべきことには、上記の融点低下を示したブタジエン誘導体

及び帯電性や電位保持能力が低下している感光体に一定の熱処理を施すことによつて正常な状態に完全に回復することが明らかになつた。

即ち、上記のブタジエン誘導体を含有する感光層を形成する場合には、従来のように単に脱溶媒、乾燥して感光層皮膜を作成しただけでは特性の著しく劣る感光体しか得られず、材料が有する本来の特性の感光体を得るには80℃以上の温度で熱処理を施す必要があることが明らかになつた。熱処理を施す工程は該ブタジエン誘導体を含有する感光層の脱溶媒、乾燥時に所定の温度で熱処理してもよい。あるいは該感光層の脱溶媒、乾燥を完了した後に別の工程で熱処理を行つてもよい。

本発明において、熱処理の温度は80℃以上であることが必要である。80℃未満では帯電性や電位保持能力の回復が十分でないため不適当である。熱処理の温度条件を80℃で120分、95℃で30分、100℃で20分、120℃で10分、140℃で10分の各点を結んで得られる温度～時間曲線より高温、長時間側の温度と時間に

ジエン誘導体と結着剤用の樹脂とを適当な溶媒に溶解した溶液に電荷発生材を分散させた分散液を導電性基体の上に塗布、乾燥して得ることができる。また、本発明における電子写真感光体を得る別 の方法としては、電荷発生材を導電性基体の上に蒸着し、あるいは電荷発生材を、必要に応じて適当な結着剤用の樹脂を溶解させた溶液に分散した分散液を導電性基体の上に塗布、乾燥して電荷発生層を形成し、上述のブタジエン誘導体を適当な結着剤用の樹脂と共に溶媒に溶解させた溶液を上記の電荷発生層の上に塗布、乾燥して電荷輸送層を形成することによつて電子写真感光体を得ることも可能である。もちろん、電荷発生層と電荷輸送層との形成順序を逆にすることも可能である。この際電荷発生層の厚さは0.001～10μmであり、好ましくは0.01～5μmである。0.001μm未満では電荷発生層を均一に形成できなくなる傾向となり、一方10μmを越えると前述した帯電性等が低下する傾向にある。電荷発生材と結着剤用樹脂との混合比率は重量比で電荷発生材/結着

設定することが好ましい。

熱処理によつて性能が回復する理由は明確ではないが、溶媒によつて融点が低下した上記のブタジエン誘導体がその融点付近以上の熱を加えられることによつてブタジエン誘導体分子の再配列が起り、所定の結晶構造に回復することによつて本来の性能を発揮するものと考えられる。

本発明における感光層の構成としては例えば(1)電荷発生材と電荷輸送材とを適当な結着剤と共に混合し、導電性基体の上に形成したいわゆる单層型感光体、(2)導電性基体の上に電荷発生層、電荷輸送層を順次積層したもの、(3)導電性基体の上にまず電荷輸送層を形成し、次いでその上に電荷発生層を積層したもの、(4)(1)～(3)の構成であり、かつ最外層に表面保護層を形成したもの、(5)(1)～(4)の構成であり、かつ導電性基体と感光層との間、あるいは電荷発生層と電荷輸送層との間に中間層を形成したものなどが挙げられる。これらは必要に応じて任意の層構成とすることができます。

本発明における電子写真感光体は、上述のブタ

用樹脂が10/90～100/0とするのが好ましい。電荷発生材としては例えばアゾキシベンゼン系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、スチルベン系、ペリレン系、キナクリドン系、インジゴ系、多環キノン系、フタロシアニン系、トリアリールメタン系等の電荷を発生する機能を有する顔料を用いることができる。これらの中でも電子写真特性、耐久性などの点からフタロシアニン系の顔料が好ましい。フタロシアニン系顔料としては例えば無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、チタニルフタロシアニン、クロルアルミニウムフタロシアニンクロライドなどが挙げられる。長波長領域にまで高い感度を有する点で、τ、τ'、γ及びγ'型無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニンを用いるのが特に好ましい。

電荷発生層に用いる結着剤用の樹脂としては、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエスチル樹脂、アクリル樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、酢酸ビ

ニル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ブチラール樹脂、尿素樹脂などが挙げられる。この他、電気絶縁性であり、通常の状態で皮膜を形成し得る樹脂であれば特に制限されない。

電荷発生層形成用の分散液を調製する際に用いられる溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、1,2-ジクロルエタン、トリクロルエタン、メタノール、イソプロピルアルコール等が用いられる。該分散液には必要に応じて可塑剤、消泡剤、流动性向上剤、ピンホール抑制剤、カッティング剤、硬化防止剤等を加えることができる。

電荷発生層は浸漬塗工、ロール塗工、アブリケータ塗工、ワイバーラー塗工などの方法で塗工し形成することができる。

本発明の電荷輸送層には上述したブタジエン誘導体を用いが、必要に応じて他の電荷輸送材例えば、カルバゾール類、オキサジアゾール類、オキサゾール類、ピラゾリン類、トリフェニルアミン

れる溶媒は、電荷輸送材及び接着剤用樹脂を溶解し、かつ該溶液の塗工の際に、他の層を溶解しないものを用いるのが好ましい。例えば塩化メチレン、1,2-ジクロルエタン、トリクロルエタン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が用いられる。なお、該溶液には必要に応じて電荷発生層用分散液に用いるのと同様な各種添加剤を加えることができる。また、電荷輸送層は電荷発生層を形成するのと同様な方法で形成することができる。

本発明において用いられる導電性基材としては、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄等の金属板又は金属管あるいはアルミニウム、ニッケル等を紙やプラスチックのフィルム、シート、管などに蒸着あるいは適当な接着剤と共に塗布することによつて導電処理したものなどが挙げられる。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。実施例中「部」とあるのは重量部を示す。

類、イミダゾール類、アクリジン類、ヒドラゾン類などを併用してもよい。

電荷輸送層の接着剤用樹脂としては例えは、ポリカーボネート樹脂、ポリエスチルカーボネート樹脂、ステレン樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ポリエスチル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂などが挙げられる。

電荷輸送材と接着剤用樹脂の混合比率は重量比で電荷輸送材／接着剤用樹脂が20/80～60/40の範囲が好ましい。電荷輸送材が20重量部未満では光応答性が低下し、一方、60重量部を超えると耐久性が低下する傾向がある。また電荷輸送層の厚さは5～50μm、好ましくは8～30μmとされる。5μm未満では帯電性が低下する傾向となり、一方、50μmを越えると感度や光応答性が低下する傾向となる。

電荷輸送層形成用の溶液を調製する際に用いら

#### 実施例 1

マ型無金属フタロシアニン2.5部、シリコーン樹脂(KR-255(固形分50重量%))、信越化学工業㈱製)5.0部、メチルエチルケトン92.5部を配合した混合液をボールミル(日本化学陶業㈱製ポツトミル)に入れ、8時間混練分散し、電荷発生層形成用分散液を得た。この分散液を用いて直径7.8mmのアルミニウム管に浸漬塗工法で電荷発生層を乾燥膜厚が0.2μmになるよう塗布した後、120℃で60分間乾燥させた。

次に、1,1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン6.0部、ポリカーボネート樹脂(ニュービロンS-2000(固形分100重量%))、三菱ガス化学工業㈱製)14.0部、ジクロルメタン80部を混合、溶解して電荷輸送層用溶液を得た。この溶液を用い、電荷発生層が形成された上記の感光体上に浸漬塗工法で電荷輸送層を乾燥膜厚が1.6μmになるよう塗布し、110℃で60分間乾燥して感光体1を得た。

## 実施例2～5及び比較例1～2

電荷輸送層の乾燥温度を表1に示す条件とした以外は実施例1と同様にして感光体2～5及びR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>を得た。

表 1

実施例又 は比較例	感光体番号	電荷輸送層の乾燥条件
実施例2	感光体2	120℃/60分間
〃3	〃3	130℃/30分間
〃4	〃4	95℃/120分間
〃5	〃5	60℃/60分間+110℃/30分間
比較例1	〃R <sub>1</sub>	60℃/60分間
〃2	〃R <sub>2</sub>	95℃/20分間

## 比較例3、4及び実施例6、7

実施例1と同様の電荷発生層形成用分散液を用い、直径7.8mmのアルミニウム管に浸漬塗工法で乾燥膜厚が0.15μmになるように電荷発生層を塗布し、130℃で60分間乾燥させた。

次に1,1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン7.0部。

させた。次に2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)-1,3-オキサゾール6.0部、ポリカーボネート樹脂(ユーピロンS-2000)14.0部、ジクロルメタン8.0部を混合、溶解して電荷輸送層用溶液を得、電荷発生層が形成された上記の感光体上に浸漬塗工法で電荷輸送層を乾燥膜厚が1.6μmになるように塗布し、110℃で60分間乾燥して感光体R<sub>5</sub>を得た。同様にして60℃で60分間乾燥して感光体R<sub>6</sub>を得た。

## 比較例7、8

実施例1と同様にして電荷発生層を塗布、乾燥させた。次に、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-ジフェニルヒドロゾン6.0部、ポリカーボネート樹脂(ユーピロンS-2000)14.0部、ジクロルメタン8.0部を混合、溶解して電荷輸送層用溶液を得、電荷発生層が形成された上記の感光体上に浸漬塗工法で電荷輸送層を乾燥膜厚が1.6μmになるように塗布し、110℃で60分

ポリカーボネート樹脂(ユーピロンS-2000)13.0部、ジクロルメタン8.0部を混合、溶解して電荷輸送層用溶液を得、電荷発生層が形成された上記の感光体上に浸漬塗工法で乾燥膜厚が1.6μmになるように電荷輸送層を塗布し、23℃で48時間自然乾燥させた。この状態のものを比較例3(感光体R<sub>3</sub>)とする。自然乾燥後、60℃で180分間熱処理したものを比較例4(感光体R<sub>4</sub>)、80℃で180分間熱処理したものを実施例6(感光体6)、120℃で30分間熱処理したものを実施例7(感光体7)とする。

## 実施例8

η型無金属フタロシアニン2.5部、シリコーン樹脂(KR-255)5.0部、テトラヒドロフラン92.5部を配合した混合液をボールミルに入れ、8時間混練分散し、電荷発生層形成用分散液を得た。この分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感光体8を得た。

## 比較例5、6

実施例1と同様にして電荷発生層を塗布、乾燥

間乾燥して感光体R<sub>7</sub>を得た。同様にして60℃で60分間乾燥して感光体R<sub>8</sub>を得た。

## 〔評価方法〕

帯電性及び電位保持能力は三田工業製電子写真式複写機DC-111(A4サイズ1枚/分)の直流発生器を負帯電用に改造した原理機を用いて測定した。表面電位V<sub>s</sub>及び光照射後の残留電位V<sub>r</sub>は現像位置にプローブを設置して測定し、また電位保持率DD<sub>50</sub>は帯電後、暗所で30秒保持したときの表面電位の値を初期値で除して求めた。

実施例1～8及び比較例1～8で得られた各感光体の特性を表2に示す。

表 2

	感光体	$V_o$ (-V)	$V_B$ (-V)	$DD_{so}$
実施例 1	1	670	35	0.66
実施例 2	2	710	42	0.72
実施例 3	3	720	45	0.74
実施例 4	4	650	33	0.61
実施例 5	5	650	36	0.65
比較例 1	R1	460	20	0.34
比較例 2	R2	510	27	0.47
実施例 6	6	680	42	0.67
実施例 7	7	760	50	0.75
比較例 3	R3	430	30	0.28
比較例 4	R4	520	28	0.35
実施例 8	8	720	45	0.72
比較例 5	R5	620	95	0.61
比較例 6	R6	560	85	0.53
比較例 7	R7	650	63	0.67
比較例 8	R8	610	58	0.60

本発明の範囲内である実施例1～8の感光体は $V_o$ 、 $V_B$ 及び $DD_{so}$ が良好で優れた電子写真特性を示す。一方、本発明の範囲の外(熱処理条件について)の比較例1～4は $V_o$ 及び $DD_{so}$ が劣つており、また本発明の範囲の外(電荷輸送材について)の比較例5～8は $V_B$ が劣つており電子写真特性が悪い。

## 参考例 1

上記の実施例及び比較例で用いた各電荷輸送材料の融点を測定し表3に示す。表中「溶解・脱溶媒後」とは各電荷輸送材料を表中の各溶媒に室温で溶解した後、40℃以下の温度で減圧脱溶媒を行ない、完全に乾固させて得た試料の融点を示したものである。

表 3

電荷輸送 材料	融 点(℃)	溶 媒	溶解・脱溶媒後の 融点(℃)
CTM-1	172～174	ジクロルメタン	77～85
		クロロホルム	75～82
		トリクロロエタン	73～81
		テトラヒドロフラン	69～75
		ベンゼン	72～80
CTM-2	123～125	ジクロルメタン	122～125
		テトラヒドロフラン	121～123
CTM-3	93～94	ジクロルメタン	90～93
		テトラヒドロフラン	92～94

CTM-1: 1,1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン

CTM-2: 2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル-1,3-オキサゾール

CTM-3: p-ジエチルアミノベンズアルデヒド

## -ジフェニルヒドラゾン

CTM-1は各種溶媒への溶解・脱溶媒操作を行うと融点が溶解前に比べて87～105℃も低下することがわかる。一方、比較に用いたCTM-2及びCTM-3の場合には同様な操作を行つても融点はほとんど低下していない。

次に、CTM-1をジクロルメタンに溶解、脱溶媒し、77～85℃の融点を示す試料を110℃で1時間熱処理した。このものの融点を測定したところ169～172℃であり、ほぼ初期の値に回復していた。

## 実施例 9

実施例1の感光体を用い、上述の原理機で25,000ページの連続複写試験を行つた。25,000ページ後の $V_o$ は-710V、 $V_B$ は-30V、 $DD_{so}$ は0.64であり、また複写画像も十分な濃度及び解像度を有しており、十分な耐久性を有することが示された。

## 参考例 2

L1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-

4.4-ジフェニル-1,3-ブタジエンの吸発熱挙動を示差走査熱量計（真空理工機製 D S C - 1500-M5/L型、試料量1.0mg 霧囲気 空気 上昇速度10°C/分）で測定した。測定結果のグラフを第2図に示す。174°C付近に試料の融解にともなう吸熱ピークが認められる。

## 参考例3

1,1-ビス(ロージエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンをジクロルメタンに溶解後40°C以下の温度で液圧脱溶媒して得た試料の吸発熱挙動を参考例2と同様に示差熱量計で測定した。測定結果のグラフを第3図に示す。70°C付近で吸熱、149°C付近で発熱した後174°C付近で吸熱ピークが現われている。

特定のブタジエン誘導体を有する電子写真感光体を80°C以上の温度で熱処理することによつて、従来公知の電荷輸送材を用いて得た感光体と比べ帯電性、電位保持能力、光応答性に優れ、しかも繰り返し使用にも十分耐える電子写真感光体を安定して製造することができる。この結果、該感光体

の検査工程や電子写真装置の調整工程を大幅に合理化できる。

熱処理を施さない感光体は光応答性は優れるものの、帯電性が低下し、かつ電位保持能力が著しく悪化するため実用に供することができない。

熱処理によつて、感光体の性能が著しく向上する現象は、本発明に用いられる特定のブタジエン誘導体の場合に特有な現象であり、これはブタジエン誘導体の融点が溶媒への溶解、脱溶媒によつて著しく低下することに起因すると考えられる。

## (発明の効果)

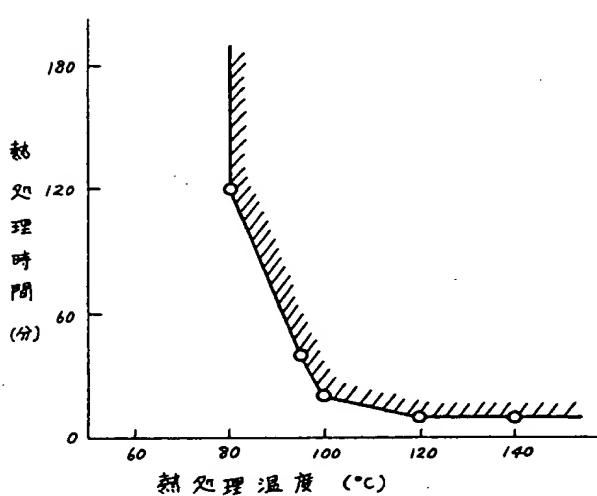
本発明の製造法によれば、特性の優れた感光体を、安定して、しかも工業的に容易に製造することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

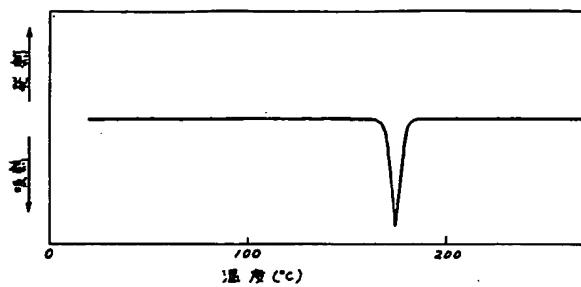
第1図は本発明における好ましい熱処理の温度及び時間条件を示したグラフであり（図中の各点を結んで得られる線を含む高温、長時間側（斜線を付した領域）が好ましい）。第2図は参考例2で示差走査熱量測定した結果のグラフを示し、第

3図は参考例3で示差走査熱量測定した結果のグラフを示す。

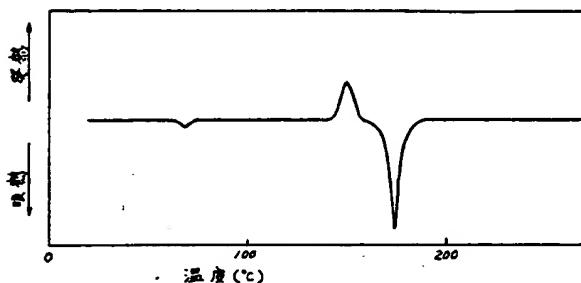
代理人 弁理士 若林邦彦



第1図



第 2 図



第 3 図